

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 672635A

BASIC-ABSTRACT:

The novel feature in articles of 0.1-0.4 g/cm<sup>3</sup> density contg. silica-aerogel particles (I) of ave. dia. (dm) 0.001-8 mm bonded together by an (in)org. binder (II) is that (II) contains layered silicates and/or clay minerals. Claimed mfr. is mixing or coating (I) with an aq. suspension contg. (II) plus layered silicates and/or clay minerals, followed by hardening in a mould.

ADVANTAGE - Low density, relatively low binder content articles contg. at least 50 vol.% (I) are obtd. which are of sufficiently low heat conductivity (e.g. below 0.025 w/mK and of sufficiently high strength and surface uniformity to make them suitable for use as insulation in buildings, heating pipes etc. The method of mfr. is esp. suited to use of org. binders.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 672635B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

The novel feature in articles of 0.1-0.4 g/cm<sup>3</sup> density contg. silica-aerogel particles (I) of ave. dia. (dm) 0.001-8 mm bonded together by an (in)org. binder (II) is that (II) contains layered silicates and/or clay minerals. Claimed mfr. is mixing or coating (I) with an aq. suspension contg. (II) plus layered silicates and/or clay minerals, followed by hardening in a mould.

ADVANTAGE - Low density, relatively low binder content articles contg. at least 50 vol.% (I) are obtd. which are of sufficiently low heat conductivity (e.g. below 0.025 w/mK and of sufficiently high strength and surface uniformity to make them suitable for use as insulation in buildings, heating pipes etc. The method of mfr. is esp. suited to use of org. binders.

US 5656195A

A moulding comprising: a) silica aerogel particles which have a mean diameter dm of from 0.001 to 8 mm; b) a binder selected from the group consisting of an organic binder, an inorganic binder and a mixture of it; and c) sheet silicates, where the moulding has a density of from 0.1 to 0.4 g/cm<sup>3</sup>.



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 672 635 A1**

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②<sup>1</sup> Anmeldenummer: 95103464.4

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: **C04B 14/06**

② Anmeldetaq: 10.03.95

③ Priorität: 18.03.94 DE 4409309

⑦ Anmelder: **BASF AKTIENGESellschaft**

④<sup>3</sup> Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.09.95 Patentblatt 95/38

**D-67056 Ludwigshafen (DE)**

ⓑ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL SE**

**(72) Erfinder: Mielke, Manfred  
Hirtenaue 50  
D-69118 Heidelberg (DE)  
Erfinder: von Dungen, Karl-Heinz  
Theodor-Heuss-Strasse 4  
D-68642 Bürstadt (DE)**

54 Formkörper, enthaltend Silica-Aerogel-Partikel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑤7 Formkörper der Dichte 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup>, enthaltend Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser d<sub>m</sub> von 0,001 bis 8 mm, die mittels mindestens eines organischen oder anorganischen Bindemittels miteinander verbunden sind, wobei das Bindemittel Schichtsilikate und/oder Tonminerale enthält sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

**EP 0 672 635 A1**



Die Erfindung betrifft Formkörper, die Silica-Aerogel-Partikel enthalten sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft insbesondere solche Formkörper, die mindestens ein organisches oder anorganisches Bindemittel enthalten.

Aus der EP-A-0 340 707 sind Dämmstoffe der Dichte 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup> mit gutem Wärmedämmvermögen und ausreichend hoher Druckfestigkeit bekannt, welche durch Verkleben von Silica-Aerogel-Partikeln mit einem anorganischen oder organischen Bindemittel erhalten werden. Als geeignete anorganische Bindemittel werden beispielhaft Zement, Gips, Kalk und/oder Wasserglas genannt.

Für die Herstellung derartiger Formkörper ist jedoch häufig die Verwendung hoher Bindemittelgehalte notwendig. Darüber hinaus sind viele anwendungstechnische Eigenschaften wie beispielsweise Wärmeleitfähigkeit oder Bruchfestigkeit noch verbesserungsbedürftig. Probleme ergeben sich häufig auch bei der Herstellung der Formkörper. Zahlreiche organische Bindemittel sind auf Grund ihrer hohen Viskosität nicht verwendbar. Die Verwendung niedrigviskoser Dispersionen erfordert hierbei häufig eine zu große Verdünnung mit wäßrigen Lösungsmitteln, was den Nachteil hat, daß das in den Dispersionen vorliegende Bindemittel infolge fehlender Benetzung der Aerogeloberfläche keine Verbindung mit den in der Regel hydrophoben Silica-Aerogel-Partikeln eingeht.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Formkörper bereitzustellen, die bei relativ geringem Bindemittelanteil eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit und eine niedrige Dichte aufweisen können. Die Formkörper sollen sich außerdem, beispielsweise durch verbesserte Anwendbarkeit von organischen Bindemitteln, auf einfache Weise herstellen lassen.

Demgemäß wurden Formkörper der Dichte 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup>, enthaltend Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm, die mittels mindestens eines organischen oder anorganischen Bindemittels miteinander verbunden sind, wobei das Bindemittel Schichtsilikate und/oder Tonminerale enthält, gefunden.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper, wobei man Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm mit einer wäßrigen Suspension, die Schichtsilikate und/oder Tonminerale und mindestens ein anorganisches oder organisches Bindemittel enthält, beschichtet und/oder vermischt und die Masse in einer Form aushärtet.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm, wobei die Formkörper vorzugsweise zu mindestens 50 Vol.-% aus Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser  $d$  zwischen 0,5 und 8 mm bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Formkörper, bezogen auf Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm, 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 mm.

Die Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  zwischen 0,5 und 8, vorzugsweise von 1 bis 5, und besonders bevorzugt von 2 bis 4 mm sind in der Regel perl- oder kugelförmig und haben im allgemeinen eine Dichte von 80 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 und besonders bevorzugt 80 bis 150 g/l. Bei den Dichten handelt es sich erfindungsgemäß um Schüttdichten.

Die Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 mm haben vorzugsweise einen Durchmesser von 0,02 bis 0,3 und besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,15 mm.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten vorzugsweise entweder keine Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 mm und nur Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,5 und 8 mm oder aber Mischungen dieser Partikel, bei denen sich die Partikel in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in mindestens zwei, vorzugsweise zwei, voneinander abgegrenzte Fraktionen aufteilen lassen. Hierbei werden vorzugsweise Mischungen von Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser  $d$  von 1 bis 5 mit solchen vom Durchmesser 0,02 bis 0,3 mm verwendet.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten als wesentlichen Bestandteil Schichtsilikate und/oder Tonminerale. Vorzugsweise werden Montmorillonite (z.B. Bentonite), Kaolinite und/oder Attapulgite eingesetzt, wovon wiederum die Montmorillonite besonders bevorzugt eingesetzt werden.

Hierbei kann sich die Bevorzugung eines bestimmten Schichtsilikats und/oder Tonminerals auch aus der gewünschten Temperaturbeständigkeit des Formkörpers ergeben.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten Schichtsilikate und/oder Tonminerale vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm.

Bei der Verwendung von relativ feinteiligen Silica-Aerogel-Partikeln, beispielsweise solchen mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 mm, empfiehlt es sich im allgemeinen, die Menge an Schichtsilikaten und/oder Tonmineralen etwas höher zu wählen.

Die Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  zwischen 0,001 und 8 mm bestehen im wesentlichen aus amorphem Siliziumdioxid und können abhängig von der Art ihrer Herstellung

noch Wasserspuren und gegebenenfalls geringe Mengen organischer Verbindungen (bis 10 Gew.-%) enthalten.

Die Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  zwischen 0,5 und 8 mm können in bekannter Weise aus Wasserglaslösung über die Stufen Silica-Hydrogel, Lösungsmittelaustausch und anschließender überkritischer Trocknung hergestellt werden. Die in der Regel vorliegende Perlform ergibt sich hierbei durch das Versprühen eines schnell gelierenden Kieselsäuresols aus einer speziell konstruierten Düse und Gelierung der Tropfen im Fluge. Nähere Einzelheiten hierzu sind in der DE-A-21 03 243 beschrieben. Der Austausch von Hydrogelwasser gegen andere gegen Siliziumdioxid chemisch inerte Flüssigkeiten ist beispielsweise in US-A-2,093,454, US-A-3,977,993 sowie JP-A-53/025 295 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 werden im allgemeinen durch Mahlen der Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  zwischen 0,5 und 8 mm auf an sich bekannte Weise hergestellt.

Erfindungsgemäß werden besonders bevorzugt hydrophobisierte Silica-Aerogel-Partikel eingesetzt.

Vorteilhaft werden daher als Gelflüssigkeiten zur überkritischen Trocknung trockenes Methanol oder Isopropanol verwendet, so daß die resultierenden Aerogele hydrophob sind, wobei in der Regel Kohlenstoffgehalte von 5 bis 8 Gew.-% resultieren. Ein besonders geeignetes Verfahren ist in der deutschen Patentanmeldung P 43 29 294.1 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die in den erfindungsgemäßen Formkörpern verwendeten Silica-Aerogel-Partikel Trübungsmittel, wie sie beispielsweise in der EP-B-0 396 076 beschrieben sind. Diese Trübungsmittel sind vorzugsweise Pigmente, die Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3-10  $\mu\text{m}$  streuen, absorbieren oder reflektieren. Vorzugsweise kann hierbei den Silica-Aerogelen bereits in der Vorstufe, dem Hydrogel, sehr homogen ein Pigmentruß eingearbeitet sein (vgl. EP-B-0 396 076). Weitere erfindungsgemäß gut geeignete Trübungsmittel sind beispielsweise Ilmenit, Hämatit, oder Mischoxide (Spinelle).

Sehr gut geeignet sind außerdem getrübte, Kohlenstoff-Partikel enthaltende Silica-Aerogele, die erhältlich sind durch Erhitzen von

- a) organisch modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen in Gegenwart mindestens eines pyrolierbaren Kohlenwasserstoffgases und/oder mindestens eines inerten Gases, oder
- b) organisch unmodifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen in Gegenwart mindestens eines pyrolierbaren Kohlenwasserstoffgases und gegebenenfalls inerten Gases

unter den in der europäischen Patentanmeldung Nr. 93 120 858.1 angegebenen Bedingungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Formkörper organische Bindemittel.

Geeignete organische Bindemittel sind beispielsweise Reaktionsklebstoffe wie Epoxidharzklebstoffe, reaktive Polyurethanklebstoffe, Phenol-, Resorcin-, Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Silikonharzklebstoffe, Polyimid- und Polybenzimidazolharze, Schmelzklebstoffe wie Ethylenvinylacetat-Copolymere und Polyamide, sowie wäßrige Dispersionsklebstoffe wie Styrol-Butadien- und Styrol-Acrylester-Copolymerisate.

Geeignet sind hiervon insbesondere wäßrige Dispersionsklebstoffe, wie Styrol-Butadien- und Styrol-Acrylester-Copolymerisate sowie Polyurethandispersionen.

Das organische Bindemittel kann erfindungsgemäß in einer relativ kleinen Menge eingesetzt werden, im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-% des Formkörpers.

Die eingesetzte Menge hängt hierbei von der Art des organischen Bindemittels ab und kann für bestimmte Bindemittel auch darüber liegen.

Bei Verwendung beispielsweise von Silikonharzklebstoffen kann der Anteil des organischen Bindemittels bis zu 60 Gew.-% des Formkörpers betragen.

Für die Herstellung von Formteilen höherer Temperaturbeständigkeit ist die Verwendung von anorganischen Bindemitteln vorteilhaft. Neben den in der EP-A-0 340 707 erwähnten anorganischen Bindemitteln sind insbesondere Hitzeschutz- bzw. Keramikfasermassen auf Basis von Aluminiumsilikaten vorteilhaft. Beispiele hierfür sind die Fasern enthaltenden Bindemittel vom Typ Hesiflex® der Firma Albert Hellhake GmbH & Co, Dortmund. Geeignet sind außerdem z.B. die anorganischen Bindemittel vom Typ Fiberfrax® Fraxbond der Firma Carborundum.

Die erfindungsgemäßen Formkörper werden vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  zwischen 0,001 und 8 mm mit einer wäßrigen Suspension, die Schichtsilikate und/oder Tonminerale und mindestens ein organisches oder anorganisches Bindemittel enthält, beschichtet und/oder vermischt und die Masse in einer Form aushärtet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Form an den Innenseiten feuchtigkeitsdurchlässig und hydrophob ausgerüstet.

Dies kann beispielsweise durch Übereinanderlegen von Metallsieben und geeigneten Polymerfolien erfolgen.

Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durch-

messer d zwischen 0,5 und 8, vorzugsweise von 1 bis 5 mm und solche mit einem Durchmesser d von 0,001 bis 0,5 mm, vorzugsweise von 0,02 bis 0,3 eingesetzt. Hierbei werden die Tonminerale und/oder Schichtsilikate vorzugsweise zunächst mit den Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser d von 0,001 bis 0,5 mm gemischt und zu dieser Mischung anschließend Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser d zwischen 0,5 und 8 mm gegeben.

Die Tonminerale und/oder Schichtsilikate werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel in flüssiger Form, insbesondere als wäßrige Dispersion oder Suspension eingesetzt.

Die neu angesetzte Mischung aus Tonmineralen und/oder Schichtsilikaten mit Wasser wird im allgemeinen für mehrere Stunden zur Quellung und Viskositätseinstellung stehen gelassen und anschließend mit den anorganischen und/oder organischen Bindemitteln versetzt. Danach erfolgt in der Regel erst das Einmischen der Silica-Aerogel-Partikel.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften (beispielsweise erhöhte Bruchfestigkeit) und Wärmedämmeigenschaften (im allgemeinen können Wärmeleitfähigkeiten von weniger als 0,025 W/mK erreicht werden) auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt werden.

Beispiele hierfür sind die Wärmedämmung von Gebäuden, Heizkesseln, Kühlgeräten, Backöfen (vgl. EP-A-0 475 285), Heizungsrohren, Fernheizleitungen, Flüssiggasbehältern, Nachtspeicheröfen sowie Vakuumisolierungen von technischen Geräten verschiedenster Art.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formkörper ist daneben, daß ihre Oberfläche homogen und glatt ist. Die Formkörper lassen sich außerdem besonders einfach durch Sägen, Schleifen oder Schneiden bearbeiten. Es fallen hierbei keine einzelnen Aerogelpartikel heraus, so daß auch die bearbeiteten Oberflächen homogen erscheinen.

#### Beispiele

In den Beispielen wurde die Wärmeleitfähigkeit der Formkörper mit dem Gerät Lambda-Control A 50 der Firma Hesto gemessen. Es zeigten sich hierbei nur sehr geringe Unterschiede (weniger als 1 mW/mK) im Vergleich zu den gemäß DIN 52616 gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeit. Der in den Beispielen angegebene Bindemittelgehalt ist die Differenz aus dem Gewicht des Formkörpers und dem Gewicht der Silica-Aerogel-Partikel.

#### Beispiel 1

Zu 120 g einer wäßrigen Polymerdispersion auf Basis von thermoplastischen Styrolbutylacrylatcopolymeren mit einem Polymergehalt von 50 Gew.-% (Acronal® 290 D der BASF Aktiengesellschaft) wurden unter Rühren 80 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT; eingetragenes Warenzeichen der Firma National Lead) gegeben. Mit dieser Mischung wurden 176 g hydrophobierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l verrührt. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine rechteckige Form mit einer Grundfläche von 20 x 20 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 13 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 12 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 188 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 26 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,018 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 2

Zu 25 g einer wäßrigen Polymerdispersion auf Basis von thermoplastischen Styrolbutylacrylatcopolymeren mit einem Polymergehalt von 50 Gew.-% (Acronal® 290 D der BASF Aktiengesellschaft) wurden unter Rühren 90 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Anschließend wurden 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,12 mm eingetragen. Zu dieser Mischung wurden anschließend 37 g hydrophobierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l gegeben und innig vermischt. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine runde Form mit einem Durchmesser von 10 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 20 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank vortrocknet und zusätzlich bei 100 °C drei Stunden nachgetrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 180 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 23 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,017 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 3

Zu 25 g einer wäßrigen Polymerdispersion auf Basis von thermoplastischen Styrolbutylacrylatcopolymeren mit einem Polymergehalt von 50 Gew.-%

% (Acronal® 290 D der BASF Aktiengesellschaft) wurden unter Rühren 47 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Anschließend wurden 13 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,12 mm eingetragen. Zu dieser Mischung wurden anschließend 31 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l gegeben und innig vermischt. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine runde Form mit einem Durchmesser von 10 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 12 Stunden bei 90 °C im Trockenschrank vorgetrocknet und zusätzlich bei 130 °C zwei Stunden nachgetrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 182 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 23 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,017 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 4

Zu 44 g einer wäßrigen Polyurethan-Dispersion mit einem Polymergehalt von 27 Gew.-% (Paradur® ZK 42 6486 der BASF Farben und Lacke A.G.) wurden unter Rühren 10 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Zu dieser Mischung wurden anschließend 44 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l gegeben und innig vermischt. Die gut fließ- und streichfähige Mischung wurde in eine runde Form mit einem Durchmesser von 10 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse im Trockenschrank für 6 Stunden bei 90 °C vorgetrocknet und zusätzlich bei 130 °C zwei Stunden nachgetrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 160 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 21 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,019 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 5

Zu 44 g einer wäßrigen Polyurethan-Dispersion mit einem Polymergehalt von 27 Gew.-% (Paradur® ZK 42 6486 der BASF Lacke und Farben A.G.) wurden unter Rühren 25 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Anschließend wurden 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,12

mm eingetragen. Zu dieser Mischung wurden anschließend 37 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l gegeben und innig vermischt. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine runde Form mit einem Durchmesser von 10 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse im Trockenschrank für 8 Stunden bei 90 °C vorgetrocknet und zusätzlich bei 130 °C zwei Stunden nachgetrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 167 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 22 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,017 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 6

Zu 30 g einer wäßrigen Polymerdispersion auf Basis von thermoplastischen Styrolbutylacrylatcopolymeren mit einem Polymergehalt von 50 Gew.-% (Acronal® 290 D der BASF Aktiengesellschaft) wurden unter Rühren 20 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Zu dieser Mischung wurden 176 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen (mittlerer Durchmesser 2,6 mm; Schüttdichte 115 g/l), die mit 7 Gew.-%, bezogen auf die Perlen, Pigmentruß homogen getrübt waren, gegeben. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine runde Form (Durchmesser 10 cm) gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse im Trockenschrank für 12 Stunden bei 100 °C vorgetrocknet und bei 130 °C für 2 Stunden nachgetrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 188 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 26 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,019 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 7

20 g Epoxidharzpulver (Technikoll® KR 2021 der Bayersdorf AG, Hamburg; gemahlen auf eine mittlere Teilchengröße von 67 µm) wurden in 60 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) eingemischt. Hierzu wurden 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,08 mm und anschließend 37 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen (mittlerer Durchmesser 2,6 mm; Schüttdichte 115 g/l) gegeben. Pulver und Perlen waren jeweils mit 7 Gew.-%, bezogen auf Pulver bzw. Perlen, Pigmentruß homogen getrübt. Die streichfähige Masse wurde

in eine runde Form (Durchmesser 10 cm) gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 8 Stunden bei 130 °C und 1 Stunde bei 200 °C in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 186 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 32 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,021 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 8

20 g Bismaleinimidharz (Palimid® S 410 KR der BASF Aktiengesellschaft) wurden in 60 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) eingemischt. Hierzu wurden 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,08 mm und anschließend 37 g hydrophobierter Silica-Aerogel-Perlen (mittlerer Durchmesser 2,6 mm; Schüttdichte 115 g/l) gegeben. Pulver und Perlen waren jeweils mit 7 Gew.-%, bezogen auf Pulver bzw. Perlen, Pigmentruß homogen getrübt. Die gut streichfähige Mischung wurde in eine runde Form (Durchmesser 10 cm) gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Es wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 6 Stunden bei 130 °C und 2 Stunden bei 240 °C in Stickstoffatmosphäre getempert. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 183 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 32 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,019 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 9

20 g Silikonkautschuk (Silopren® LSR 2530 A und B der BAYER AG, gemischt im Verhältnis 1:1, und mit 2 Gew.-% Haftvermittler Baysilone®-Oel MH 15 der BAYER AG versetzt) wurden in 60 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) eingemischt. Hierzu wurden 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Durchmesser von 0,08 mm und anschließend 37 g hydrophobierter Silica-Aerogel-Perlen (mittlerer Durchmesser 2,6 mm; Schüttdichte 115 g/l) gegeben. Pulver und Perlen waren jeweils mit 7 Gew.-%, bezogen auf Pulver bzw. Perlen, Pigmentruß homogen getrübt. Die gut streichfähige Masse wurde in eine runde Form (Durchmesser 10 cm) gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 6 Stunden bei 130 °C und 2 Stunden bei 200 °C in

einer Stickstoffatmosphäre getempert. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 170 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 32 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,023 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 10

Zu 16 g einer wäßrigen Polymerdispersion auf Basis von thermoplastischen Styrolbutylacrylatcopolymeren mit einem Polymergehalt von 50 Gew.-% (Acronal® 290 D der BASF Aktiengesellschaft) wurden unter Rühren 262 g einer 4 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) gegeben. Anschließend wurden 120 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12 mm eingetragen. Die streichfähige Masse wurde in eine Form mit einer Grundfläche von 15 x 15 cm<sup>2</sup> gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch gelochte Polypropylenfolien und Metallsiebe begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 7,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse im Trockenschrank für 12 Stunden bei 80 °C und weitere 4 Stunden bei 120 °C getrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 149 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 13 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,019 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 11

In 75 g einer 4 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) wurden 20 g eines anorganischen Bindemittels auf Basis von Keramikfasern vom Typ Hesiflex® IV der Fa. Albert Hellhake GmbH & Co, Dortmund, eingerührt. Hierzu wurden 120 g hydrophobe, mit Pigmentruß homogen getrühte Silica-Aerogel-Perlen (mittlerer Durchmesser 2,6 mm; Schüttdichte 115 g/l) gegeben. Die nach innigem Vermischen erhaltene gut streichfähige Masse wurde in eine Form mit einer Grundfläche von 15 x 15 cm<sup>2</sup> gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen jeweils durch gelochte Polyfluorethylenfolien und Metallsiebe begrenzt war. Die Masse wurde im Trockenschrank für 12 Stunden bei 90 °C und weitere 3 Stunden bei 120 °C getrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 149 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 13 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,019 W/mK bei 23 °C erhalten.

#### Beispiel 12

In 90 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Suspension von Magnesium-Montmorillonit (Bentone® LT) wurden 20 g eines anorganischen Bindemittels mit Keramikfasern vom Typ Hesiflex® IV eingerührt.

Hierzu wurden zunächst 7 g eines Pulvers aus hydrophobem Silica-Aerogel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12 mm und anschließend 37 g hydrophobisierte Silica-Aerogel-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Schüttdichte von 120 g/l gegeben. Die nach innigem Vermischen erhaltene streichfähige Masse wurde in eine kreisrunde Form mit einem Durchmesser von 10 cm gefüllt, die beidseitig an den Stirnflächen durch übereinander gelegte Filter- und Siebflächen begrenzt war. Die obere Stirnfläche wurde mit 2,5 kg belastet und die auf diese Weise gepreßte Masse für 15 Stunden bei 90 °C und weitere 2 Stunden bei 130 °C getrocknet. Es wurde ein stabiler Formkörper mit einer Dichte von 162 kg/m<sup>3</sup>, einem Bindemittelgehalt von 23 Gew.-% und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,02 W/mK bei 23 °C erhalten.

Die Beispiele belegen, daß durch Zusatz von Schichtsilikaten und/oder Tonmineralen Formkörper auf der Basis von Silica-Aerogel hergestellt werden können, die bei Dichten von weniger als 200 kg/m<sup>3</sup> sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten (unter 0,025 W/mK) besitzen und mechanisch stabil sind.

#### Patentansprüche

1. Formkörper der Dichte 0,1 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup>, enthaltend Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm, die mittels mindestens eines organischen oder anorganischen Bindemittels miteinander verbunden sind, wobei das Bindemittel Schichtsilikate und/oder Tonminerale enthält. 30
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper zu mindestens 50 Vol.-% aus Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser  $d$  zwischen 0,5 und 8 mm bestehen. 35 40
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper, bezogen auf Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  von 0,001 bis 8 mm, 2 bis 50 Gew.-% Silica-Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser  $d$  von 0,001 bis 0,5 mm enthalten. 45
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikate und/oder Tonminerale Montmorillonite verwendet werden. 50
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper Schichtsilikate und/oder Tonminerale in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen 55

auf Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,001 bis 8 mm, enthalten.

6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein organisches Bindemittel enthalten.
7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silica-Aerogel-Partikel hydrophob sind. 10
8. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Silica-Aerogel-Partikel mit einem mittleren Durchmesser  $d_m$  zwischen 0,001 und 8 mm mit einer wäßrigen Suspension, die Schichtsilikate und/oder Tonminerale und mindestens ein anorganisches oder organisches Bindemittel enthält, beschichtet und/oder vermischt und die Masse in einer Form aushärtet. 15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Form an den Innenseiten feuchtigkeitsdurchlässig und hydrophob ausgerüstet ist. 20 25





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 3464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 12, 18.März 1985 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99952w, 'Inorganic fiber molded body' * Zusammenfassung * & JP-A-59 199 567 (ASASI DENKA KOGYO KK) ---	1-9	C04B14/06
D,Y	EP-A-0 340 707 (BASF AG) 8.November 1989 * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele *	1-9	
A	EP-A-0 130 629 (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 9.Januar 1985 * Zusammenfassung *		
A	EP-A-0 489 319 (BASF AG) 10.Juni 1992 * Zusammenfassung; Beispiele *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort			Prüfer
DEN HAAG			Mettler, R-M
Abschlußdatum der Recherche			
26.Juni 1995			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 01.82 (P04C01)

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 672635A

BASIC-ABSTRACT:

The novel feature in articles of 0.1-0.4 g/cm<sup>3</sup> density contg. silica-aerogel particles (I) of ave. dia. (dm) 0.001-8 mm bonded together by an (in)org. binder (II) is that (II) contains layered silicates and/or clay minerals. Claimed mfr. is mixing or coating (I) with an aq. suspension contg. (II) plus layered silicates and/or clay minerals, followed by hardening in a mould.

ADVANTAGE - Low density, relatively low binder content articles contg. at least 50 vol.% (I) are obtd. which are of sufficiently low heat conductivity (e.g. below 0.025 w/mK and of sufficiently high strength and surface uniformity to make them suitable for use as insulation in buildings, heating pipes etc. The method of mfr. is esp. suited to use of org. binders.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 672635B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

The novel feature in articles of 0.1-0.4 g/cm<sup>3</sup> density contg. silica-aerogel particles (I) of ave. dia. (dm) 0.001-8 mm bonded together by an (in)org. binder (II) is that (II) contains layered silicates and/or clay minerals. Claimed mfr. is mixing or coating (I) with an aq. suspension contg. (II) plus layered silicates and/or clay minerals, followed by hardening in a mould.

ADVANTAGE - Low density, relatively low binder content articles contg. at least 50 vol.% (I) are obtd. which are of sufficiently low heat conductivity (e.g. below 0.025 w/mK and of sufficiently high strength and surface uniformity to make them suitable for use as insulation in buildings, heating pipes etc. The method of mfr. is esp. suited to use of org. binders.

US 5656195A

A moulding comprising: a) silica aerogel particles which have a mean diameter dm of from 0.001 to 8 mm; b) a binder selected from the group consisting of an organic binder, an inorganic binder and a mixture of it; and c) sheet silicates, where the moulding has a density of from 0.1 to 0.4 g/cm<sup>3</sup>.